



TITLE:

YをドーピングしたBaZrO₃及び BaCeO₃を電解質とする中温型燃料 電池の電極性能評価と実用に向け たセル構造の構築(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

大西, 崇之

CITATION:

大西, 崇之. YをドーピングしたBaZrO₃及びBaCeO₃を電解質とする中温型燃料電池の電極性能評価と実用に向けたセル構造の構築. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20335>

RIGHT:

(続紙 1)

京都大学	博士（材料工学）	氏名	大西 崇之
論文題目	Y をドーピングした BaZrO ₃ 及び BaCeO ₃ を電解質とする中温型燃料電池の電極性能評価と実用に向けたセル構造の構築		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、プロトン伝導体を電解質とする新しい燃料電池の実用化に向けた電極性能の評価と円筒型のセル構造の検討を行った結果をまとめたものであって、5 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、中温型燃料電池の重要性とその電解質候補となるプロトン伝導体の概略・課題を示すとともに、本研究の位置づけと目的の設定を行っている。</p> <p>第 2 章では参照極を用いた電気化学測定により Y をドーピングした BaZrO₃ (BZY) を電解質とする燃料電池セルの電極性能を評価した。その結果、電流遮断測定により各電極の過電圧が測定されターフェル式に従う分極特性が得られた。Pd アノードと La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) カソードの 600 °C における過電圧は電流密度 100 mA cm⁻² でそれぞれ 0.053, 0.587 V となり、燃料電池セルの性能向上にはカソード過電圧の低減が重要な課題であることが示された。また、開回路状態及び発電時の電解質抵抗をそれぞれ交流インピーダンス測定と電流遮断測定により評価したところ、電解質抵抗が出力電流の増加に伴って変化することが明らかになった。このような変化は開回路状態にて評価した電解質抵抗の値を用いて発電時のセルの内部分極に対して IR 補正を行うことが不適切であることを示している。このように電解質抵抗が変化することについて調査するため有限要素法を用いた解析により電解質中の電位・電流密度分布を求めた。その結果、出力電流が小さいときにはややアノード寄りにあった電解質中の等電位面が電流の増加に伴って電解質中央付近へと移動することと、電流が大きくなると電解質の実質的な有効面積が増大することが明らかになった。これにより定性的にはあるが電流の変化に伴う電解質抵抗の変化が矛盾なく説明された。</p> <p>第 3 章では電極支持型の対称セルを用いた電気化学測定により Ni-BZY サーメットアノードの性能評価を行った。対称セルによる測定では測定雰囲気における電解質のイオン輸率がほぼ 1 に近いことが要求される。しかし、これまでに報告されている BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} (BCY) を電解質とした対称セルでは、BCY が還元雰囲気において電子伝導性を示すことから電極性能が適切に評価されないことが懸念される。そこで、本論文では電解質に還元雰囲気中で電子伝導性を示さない BZY を用いることで漏れ電流の影響を排除して電極性能の評価を行った。Ni-BZY 電極中の Ni の割合を変えて 600 °C における電極反応抵抗を評価した。その結果、還元前の NiO の割合を 40-70 wt% とした時、電極反応抵抗は Ni の割合にほとんど影響されず 0.14-0.2 Ω cm² となった。一方で、Ni の割合がそれよりも少なくなると電極反応抵抗は著しく増大した。これは電極中の Ni の減少に伴い電極層の電気伝導度が低下したことが原因と推測される。また、Ni-BZY 電極の耐久性を評価するためにアノードを Ni-BZY サーメット電極、カソードを LSCF とした燃料電池セルを作製し長時間運転による耐久性試験を行った。セル電圧を 0.8 V として発電モードで 2000 時間の運転を行った結果、電極反応抵抗はほとんど</p>			

京都大学	博士（材料工学）	氏名	大西 崇之
<p>増加せず、Ni-BZY サーマットアノード及び LSCF カソードの極めて良好な耐久性が実証された。</p> <p>第 4 章では円筒型の燃料電池セルの作製と発電性能の実証を行った。現状、BZY や BCY を電解質とした円筒型の燃料電池としては水系のバインダーやスラリーを用いたプロセスでセルの作製と発電を行った報告が数件ある。しかし、BCY は沸騰水中で分解反応が進行する、BZY についても室温付近で大気中の水蒸気と反応し白化が進行することがある等、これらの電解質材料は水や水蒸気と反応して性能が劣化することが懸念される。そのため、本論文では非水系のプロセスによる円筒型セルの構築及び性能の実証を試みた。実験には比較的良好な焼結性を有する BCY を用いてセルの作製方法を検討した。円筒型のアノード支持層はパラフィン、エチレンビニルアセテートを主とする熱可塑性樹脂を用いた熱間押出成形により良好に成形された。さらに、非水系のスラリーを用いたディップコートにより作製された電解質膜は 1400 °C での共焼結により、数μm と十分な粒径を持つ緻密な組織となった。作製された円筒型セルの開回路電圧とピーク出力密度は 600 °C においてそれぞれ 1.001 V, 102 mW cm⁻² であった。この値は近年報告されている BZY, BCY 系電解質を用いた PCFC の発電性能としては低いが、プロセッシングに関わる多くの知見を得ることができた。今後、ガスリークやホール伝導の抑制による OCV 向上、電解質の薄膜化による IR 抵抗の低減、カソードの改良による電極反応抵抗の低減等の改善によるさらなる性能向上が期待される。</p> <p>第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、プロトン伝導体を電解質とする新しい燃料電池の実用化に向けた電極性能の評価と円筒型のセル構造の検討を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 参照極を用いた電気化学測定により LSCF カソードと Pd アノードの分極特性を評価した。いずれもターフェル式によって近似され、600 °C における過電圧は電流密度 100 mA cm^{-2} でそれぞれ 0.053, 0.587 V となった。このことから特にカソードの電極性能の改善が大きな課題となることが示された。また、この研究で用いたような電解質が電極よりも大きな径を有するセルでは電解質抵抗が電流密度に依存して変化することを確認した。有限要素法による電位分布の計算の結果、この変化は電解質中の電流分布の変化によるものであることが示唆された。
2. BZY を電解質とする電極支持型のセルを用いた電気化学測定により Ni-BZY サーマットアノードの電極性能を評価した。電極中の Ni 量を変えて測定を行った結果、一定量以上の Ni があれば電極反応抵抗は概ね一定となった。また、燃料電池セルを構成しての耐久性試験により Ni-BZY 電極の優れた耐久性も実証された。
3. BCY を電解質とする円筒型の燃料電池の作製プロセスを確立し発電性能を実証した。本プロセスでは非水系のスラリーを用いており従来のプロセスで懸念された電解質材料の水との反応による劣化を防止できることが期待される。実証された発電性能はあまり高いものではなかったが、電解質の緻密化、薄膜化に加えカソードの電極性能向上といった課題は明確となっておりこれらを解決することで性能の向上が期待される。

以上、本研究ではプロトン伝導体を電解質とした燃料電池の実現に向け電極性能の評価と円筒型セル構造の検討を行った。BZY や BCY を電解質としたセルの電極性能の評価は現状不十分であり、ホール伝導や電子伝導の影響のためその妥当性も問題となっている。本研究で検討した 2 種類のセル構成による電極性能評価はこの課題を解決し、電極の反応機構の調査や性能向上の検討に有効な手法であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。加えて、円筒型のセル構成の検討においても性能面では課題が残るが実用上有効な知見が得られた。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 1 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。